

II

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-36302

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

A 01 N 25/02  
25/30

識別記号

庁内整理番号

7215-4H  
7215-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 粒状水和性農薬組成物

⑯ 特 願 昭60-175089

⑰ 出 願 昭60(1985)8月9日

09/529480

⑱ 発 明 者 藤 田 茂 樹 焼津市小屋敷429-2

⑲ 発 明 者 安 達 亨 一 焼津市すみれ台1-9-18

⑳ 発 明 者 坂 本 彬 静岡市北1664-7

㉑ 出 願 人 クミアイ化学工業株式 東京都台東区池之端1丁目4番26号  
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

PTO 2002-0028

S.T.I. C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

粒状水和性農薬組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 農薬活性成分および分子量5000~20000のポリカルボン酸系界面活性剤を含有することを特徴とする粒状水和性農薬組成物。

(2) 農薬活性成分が殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤および除草剤から選ばれる1種以上のものである特許請求の範囲第1項記載の粒状水和性農薬組成物。

(3) ポリカルボン酸系界面活性剤がアクリル酸とイタコン酸の共重合物、メタアクリル酸とイタコン酸の共重合物、マレイン酸とスチレンの共重合物、マレイン酸とジイソブチレンの共重合物およびこれらのアルカリ金属、アンモニアまたはアミンとの塩から選ばれる1種以上のものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の粒状水和性農薬組成物。

(4) アニオン系界面活性剤をさらに含有する特

許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の粒状水和性農薬組成物。

(5) アニオン系界面活性剤がアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、およびエチレンオキサイドアルキル硫酸エステル塩から選ばれる1種以上のものである特許請求の範囲第4項記載の粒状水和性農薬組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は粒状水和性農薬組成物に関し、さらに詳細には物理性の改良された粒状水和性農薬組成物に関する。

〔従来の技術〕

農薬は通常、粉剤、粒剤、水和剤、ゾル剤または乳剤等に製剤加工され、施用の合理化のために目的に合致した剤型で使用される。粉剤および粒剤はそのままの形で、また水和剤、ゾル剤および乳剤は水に希釈して使用される。ゾル剤および乳剤は液状であるため、水希釈時における粉立ちがなく、計量も容易であるのに対し、水和剤は有機

溶剤等の可燃性物質を含まない点では安全である反面、水希釈時における微粉化された粒子の舞上がりは避けられず、作業者の安全衛生上問題がある。農薬の安全性と合理化が望まれている今日、粒状水和剤はその取り扱いの容易性および安全性において有利であり、水和剤の粒状化が進められている。

従来、粒状水和剤を製造する技術として、デンプンおよび水和性無機塩を配合する方法(特公昭53-12577)、糖類、ナフタレンスルホン酸系界面活性剤およびリン酸アルカリ金属塩を配合する方法(特開昭57-163303)、一般式 $R_1O(A_1O)_nSO_3M_1$ または $R_2O(A_2O)_nCOCH_2SO_3M_2$ で表わされるアニオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤を配合する方法(特開昭59-193803)等が既に提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記のような従来の粒状水和剤は、水中崩壊性、水中分散性、懸垂性等粒状水和性農薬に求められる物理性が十分でなく、速やか

に安定な懸濁液とならなかったり、製品の保存中に吸湿等の気候的影響を受けて経時的に水中分散性が劣化したり、また水中分散性等が水の硬度の影響を受けやすく、必ずしも実用的でないという問題点があった。

本発明は前記の問題点を解決するもので、水希釈時において水の硬度に影響されず、水中で速やかに崩壊分散して安定な懸濁液となり、しかも吸湿等の影響を受けず、経時的に劣化しない粒状水和性農薬組成物を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、農薬活性成分および分子量5000～20000のポリカルボン酸系界面活性剤を含有することを特徴とする粒状水和性農薬組成物である。

本発明で使用する農薬活性成分とは、殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、除草剤等の農薬としての活性を有する成分であり、例えば次のようなものを挙げることができる。すなわち、殺虫剤としては、2-メトキシ-4H-1,3,2-ベンゾジオキサホスホリン-2-スルフィド(サリチオン)、ジメチル(3-メチル

-4-ニトロフェニル)チオホスフェート(MEP)、2-クロル-1-(2,4,5-トリクロルフェニル)ビニルジメチルホスフェート(CVMP)、2-クロル-1-(2,4-ジクロルフェニル)ビニルジメチルホスフェート(ジメチルビンホス)、ジメチル-2,2,2-トリクロル-1-ヒドロキシエチルホスホネート(DEP)、ジメチル-S-(N-メチルカルバモイルメチル)ジチオホスフェート(ジメトエート)、2-クロル-1-(2,4-ジクロルフェニル)ビニルジエチルホスフェート(CVP)、0,0-ジメチル-S-フタルイミドメチルジチオホスフェート(PHP)、0,0-ジメチル-S(5-メトキシ-1,3,4-チアジアゾル-2(3H)-オニル(3)-メチル)ジチオホスフェート(DMTP)、0,0-ジエチル-0-3,5,6-トリクロル-2-ピリジルホスホロチオエート(クロルピリホス)、0,S-ジメチル-N-アセチルホスホロアミドチオエート(アセフェート)、0,0-ジエチル-0-(3-オキソ-2-フェニル-2H-ピリダジン-6-イル)ホスホロチオエート(ピリダフェンチオン)、1-ナフチル-N-メチルカーバメート(NAC)、メタトリル-N-メチルカーバメート(MTNC)、3,4-キシリル-N-

メチルカーバメート(XPNC)、3,5-キシリル-N-メチルカーバメート(XNC)、2-セコンダリーブチルフェニル-N-メチルカーバメート(BPNC)、S-メチル-N-[(メチルカルバモイル)オキシ]チオアセトイミデート(メソミル)、2-イソプロポキシフェニル-N-メチルカーバメート(PHC)、1,3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N,N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩(カルタップ)、6-メチル-2,3-キノキサリンジチオカーバメート(キノキサリン)、4,4'-ジクロルベンジル酸エチル(クロルベンジレート)、エチル-0-ベンゾイル-3-クロル-2,6-ジメトキシベンゾヒドロキシメート(ベンゾメート)、4,4'-ジブロムベンジル酸イソプロピル(フェニソプロモレート)、トリシクロヘキシルチンヒドロ-オキサイド(プリクトラン);

殺菌剤としては、5-メチル-1,2,4-トリアゾロ[3,4-b]-ベンゾチアゾール(トリシクラゾール)、3'-イソプロポキシ-2-メチルベンズアニリド(メプロニル)、ジンクエチレンビスジチオカーバメート(ジネブ)、マンガニースエチレンビスジチ

オカーバメート(マンネブ)、メチル-1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンゾイミダゾールカーバメート(ペノミル)、N-トリクロルメチルチオテトラヒドロフタルイミド(キャプタン)、テトラクロルイソフタロニトリル(TPN)、2,3-ジシアノ-1,4-ジチアンスラキノン(ジチアノン)、1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼン(チオフアネートメチル)、硫黄、4,5,6,7-テトラクロルフタリド(フサライド)、水酸化第二銅、ポリオキシソ複合体、プラストサイジン-S-ベンジルアミノベンゼンスルホン酸塩(プラストサイジンS)、ストレプトマイシン塩酸塩(ストレプトマイシン)、N-(パラフルオルフェニル)-ジクロルマレイミド(フルオリミド);

除草剤としては、3-イソプロピル-2,1,3-ベンゾ-チアジアジノン-(4)-2,2-ジオキシド(ペンタゾン)、1-( $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジル)-3-(パラトリル)尿素(ダイムロン)、2-メチルチオ-4,6-ビス-エチルアミノ-s-トリアジン(シメトリン)、3,4-ジクロルプロピオンアニリド(DCPA)、S-(4-クロ

ルベンジル)-N,N-ジエチルチオカーバメート(ベンチオカーブ)、3-(3,4-ジクロルフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素(リニユロン)、2-クロル-2',6'-ジエチル-N-(メトキシメチル)-アセトアニリド(アラクロール)、 $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオル-2,6-ジニトロ-N,N-ジプロピル-パラ-トルイジン(トリフルラリン)、2-クロル-4,6-ビス(エチルアミノ)-s-トリアジン(CAT)、ジベレリンなどが挙げられる。これらの農薬活性成分は1種単独または2種以上の組み合わせ配合が可能である。

ポリカルボン酸系界面活性剤はカルボン酸を構造単位とする分子量5000~20000の重合体であり、例えばアクリル酸とイタコン酸の共重合物、メタアクリル酸とイタコン酸の共重合物、マレイン酸とスチレンの共重合物、マレイン酸とジイソブチレンの共重合物等、およびこれらのアルカリ金属、アンモニアまたはアミンとの塩が挙げられる。

本発明の粒状水和性農薬組成物は農薬活性成分およびポリカルボン酸系界面活性剤のほかにアニオン系界面活性剤を含有していてもよい。アニオ

ン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサリドアルキル硫酸エステル塩等が挙げられるが、特にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびリグニンスルホン酸ナトリウムが望ましい。

上記各成分の配合割合は、農薬活性成分20~90重量%、ポリカルボン酸系界面活性剤0.3~10重量%、およびアニオン系界面活性剤0~5重量%が望ましい。

本発明の粒状水和性農薬組成物は、これらの成分以外に、担体としてケイソウ土、タルク、クレー、ペントナイト、炭酸カルシウム等の無機鉱物性粉末、および乳糖、果糖、ブドウ糖等の水溶性粉末など、結合剤としてデンプン、CMC、アルギン酸ナトリウムなど、粉砕助剤として珪砂、無晶性含水硅酸ナトリウム(ホワイトカーボン)などを添加することができる。また必要に応じ分解防止剤、着色剤、消泡剤等を添加することも可能である。

本発明の粒状水和性農薬組成物はこれらの各成分を混合して粒状に成形したものである。製造方法は前記配合割合の農薬活性成分、ポリカルボン酸系界面活性剤およびアニオン系界面活性剤に粉砕助剤、担体、結合剤、分解防止剤、着色剤、消泡剤等を必要量添加し、均一に混合した後微粉砕する。粉砕は衝撃式粉砕機、ボールミル、ジェットオーマイザー等の粉砕機により行うことができる。次いで得られた微粉末に適量の水を加え、捏和、混練したのち、造粒機を用いて造粒し、乾燥して目的物を得る。造粒は押し出し式造粒機、加圧式造粒機、流動層造粒機、スプレードライヤー等の造粒機により行うことができ、また破砕式造粒法等を採用してもよい。得られる粒状水和剤の粒径は、通常0.1~2mmが好ましい。

本発明の粒状水和性農薬組成物は水に投入して分散させ、散布液を調製して使用する。水に対する粒状水和性農薬組成物の添加量は任意であるが、0.3~20重量%程度が好ましい。散布液の施用方法はそれぞれの農薬活性成分に応じた態様で田

畑等に散布する。

(実施例)

次に本発明を実施例を挙げて説明する。なお、部とあるのはすべて重量部を示す。

実施例 1

トリシクラゾール80部にマレイン酸とスチレンの共重合物のナトリウム塩(分子量15000)3部、ケイソウ土3部、珪砂3部、および乳糖11部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、トリシクラゾール粒状水和剤を得た。

実施例 2

トリシクラゾール80部にマレイン酸とスチレンの共重合物のナトリウム塩(分子量15000)3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、ケイソウ土3部、珪砂3部、および乳糖9部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造

粒機に穴直径0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、トリシクラゾール粒状水和剤を得た。

実施例 3

TPN 80部にマレイン酸とジイソブチレンの共重合物のナトリウム塩(分子量12000)3部、ケイソウ土3部、デンプン2部、およびブドウ糖12部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、TPN粒状水和剤を得た。

実施例 4

TPN 80部にマレイン酸とジイソブチレンの共重合物のナトリウム塩(分子量12000)3部、リグニンスルホン酸ナトリウム3部、ケイソウ土3部、デンプン2部、およびブドウ糖9部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径0.8mmのスクリーンを付して造粒する。こ

の造粒物を乾燥後整粒し、TPN粒状水和剤を得た。

実施例 5

ジメチルビンホス70部にアクリル酸とイタコン酸の共重合物のナトリウム塩(分子量8000)5部、ホワイトカーボン10部、デンプン4部、およびクレー11部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、流動層造粒機中にて水をスプレーしながら造粒、乾燥後整粒し、ジメチルビンホス粒状水和剤を得た。

実施例 6

ジメチルビンホス70部にアクリル酸とイタコン酸の共重合物のナトリウム塩(分子量8000)5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、ホワイトカーボン10部、デンプン4部、およびクレー8部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、流動層造粒機中にて水をスプレーしながら造粒、乾燥後整粒し、ジメチルビンホス粒状水和剤を得た。

実施例 7

MEP 40部をホワイトカーボン40部に吸着し、マ

レイン酸とスチレンの共重合物のアンモニウム塩(分子量5000)3部、およびクレー17部を加えて混合後、衝撃式粉碎機にて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、MEP粒状水和剤を得た。

実施例 8

CAT 75部にアクリル酸とイタコン酸の共重合物のアンモニウム塩(分子量10000)5部、リグニンスルホン酸ナトリウム3部、ケイソウ土3部、デンプン3部、および果糖11部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、流動層造粒機中にて水をスプレーしながら造粒、乾燥後整粒し、CAT粒状水和剤を得た。

比較例 1

トリシクラゾール80部にアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、ヘキサメタリン酸ナトリウム2部、ケイソウ土3部、珪砂3部、および乳糖10部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これ

を押し出し式造粒機に穴直径 0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、トリシクラゾール粒状水和剤を得た。

#### 比較例 2

トリシクラゾール80部にナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物 3部、トリポリリン酸ナトリウム 2部、ケイソウ土 3部、珪砂 3部、および乳糖 9部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径 0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、トリシクラゾール粒状水和剤を得た。

#### 比較例 3

TPN 80部にエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩 3部、エチレンオキサイドノニルフェニルエーテル 3部、ケイソウ土 3部、デンプン 2部、およびブドウ糖 9部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径 0.8mmのスクリーンを付し

テルビンホス粒状水和剤を得た。

#### 比較例 6

ジメチルビンホス70部にエチレンオキサイドノニルフェノールエーテル硫酸エステルナトリウム塩 3部、エチレンオキサイドノニルフェノールエーテル 2部、ホワイカーボン10部、デンプン 4部、およびクレ-11部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、流動層造粒機中にて水をスプレーしながら造粒、乾燥後整粒し、ジメチルビンホス粒状水和剤を得た。

#### 比較例 7

HEP 40部をホワイカーボン40部に吸着し、硫酸アンモニウム 5部、デンプン 5部、およびクレ-10部を加えて混合後、衝撃式粉砕機にて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径 0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、HEP粒状水和剤を得た。

#### 比較例 8

CAT 75部に塩化ナトリウム 4部、リグニンスル

を造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、TPN粒状水和剤を得た。

#### 比較例 4

TPN 80部にナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン縮合物 3部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム 1部、トリポリリン酸ナトリウム 3部、ケイソウ土 3部、デンプン 2部、およびブドウ糖 8部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、適量の水を加えて練合する。これを押し出し式造粒機に穴直径 0.8mmのスクリーンを付して造粒する。この造粒物を乾燥後整粒し、TPN粒状水和剤を得た。

#### 比較例 5

ジメチルビンホス70部にエチレンオキサイドスチレン化フェノールエーテル硫酸アンモニウム 3部、エチレンオキサイドスチレン化フェノールエーテル 3部、ホワイカーボン10部、デンプン 4部、およびクレ-10部を加えて混合後、ジェットオーマイザーにて微粉化し、流動層造粒機中にて水をスプレーしながら造粒、乾燥後整粒し、ジメ

チルビンホス粒状水和剤を得た。

前記の実施例 1～8 および比較例 1～8 で調製した粒状水和剤について以下に示す試験を行った。

#### 試験例

##### (1) 水中崩壊性

20℃の 3度硬水あるいは 20度硬水50mlを入れた直径 9cmのシャーレに試料の粒状水和剤 5粒を入れ、粒子が崩壊し原型をとどめなくなるまでの時間を測定し、5粒の平均値を算出する。崩壊時間は短いほど優れている。

##### (2) 水中分散性

試料の粒状水和剤20gを20℃の 3度硬水あるいは20度硬水200mlを入れた200mlビーカーに入れ、2分後にガラス棒を用いてビーカーの内周に沿って毎秒 1回の速さで、右に10回次いで左に10回動

かし攪拌し、直ちに内容物を42メッシュのフルイ上にあける。ビーカー中に残留物があれば少量の水でフルイ上にあける。30秒後にフルイ上の残留物を少量の水を用いて100mlのビーカーに移し、105℃で乾燥して重量を測定する。そして次式により水中分散性(%)を算出する。水中分散性は高いほど優れている。

## 計算式

$$\text{水中分散性}(\%) = \frac{\text{試料重量(g)} - \text{フルイ上残留物重量(g)}}{\text{試料重量(g)}} \times 100$$

## (3) 懸垂性

試料の粒状水和剤0.5gを100mlビーカーに正確に計りとり、20℃の3度硬水あるいは20度硬水50mlを少量ずつ加えながらよく練り混ぜて十分分散させ、250ml共栓付メスシリンダーに移し、上記と同じ3度硬水あるいは20度硬水を追加して250mlとし、15分間静置する。1分間に30回激しく倒立攪拌させた後、15分間静置する。静置後、25mlホールピペットを用いて液の中央部から検液を採取し、検液中の農薬活性成分を分析する。検液が均一に懸垂した場合の理論値に対し測定有効成分の

百分率を求め懸垂性とする。懸垂性(%)は高いほど優れている。

前記試験を粒状水和剤の製造直後および紙製の袋に1年間保存した後に行った結果を表1に示す。

表 1

	供試薬剤	成分名	製 造 直 後						製 造 1 年 後					
			水中崩壊性		水中分散性		懸 垂 性		水中崩壊性		水中分散性		懸 垂 性	
			3度硬水	20度硬水	3度硬水	20度硬水	3度硬水	20度硬水	3度硬水	20度硬水	3度硬水	20度硬水	3度硬水	20度硬水
発 明 区	実施例1	トリシクラゾール	38(秒)	40(秒)	99.5(%)	100.0(%)	95.4(%)	96.0(%)	53(秒)	55(秒)	96.8(%)	95.4(%)	90.1(%)	89.3(%)
	" 2	"	30	30	100.0	100.0	96.3	96.0	35	34	100.0	100.0	95.9	95.5
	" 3	TPN	25	27	97.9	98.0	92.6	92.7	27	30	97.3	97.0	91.4	90.2
	" 4	"	25	26	100.0	99.4	95.8	95.0	25	29	100.0	99.0	94.0	94.3
	" 5	ジメチルビンホス	40	45	99.0	98.5	92.2	90.7	47	49	98.0	97.1	90.6	89.4
	" 6	"	37	40	100.0	100.0	94.9	93.8	40	41	100.0	100.0	93.0	92.5
	" 7	MEP	15	14	100.0	99.3	94.8	95.0	21	25	100.0	99.3	94.5	95.6
	" 8	CAT	26	30	99.8	98.4	93.0	93.0	34	40	97.4	96.8	92.5	90.6
比 較 区	比較例1	トリシクラゾール	40	85	91.7	68.3	74.3	65.4	224	>300	27.4	19.8	17.3	5.6
	" 2	"	45	79	95.8	74.2	89.0	69.2	>300	>300	27.8	20.4	24.1	8.4
	" 3	TPN	120	>300	50.7	41.3	67.2	57.7	>300	>300	40.0	23.3	28.9	9.0
	" 4	"	40	60	90.0	81.3	83.6	77.6	55	64	45.9	32.7	34.4	20.7
	" 5	ジメチルビンホス	>300	>300	63.4	48.7	47.1	41.1	>300	>300	34.7	21.6	17.1	11.3
	" 6	"	60	70	86.2	79.4	77.5	70.0	77	91	41.3	36.5	25.9	18.7
	" 7	MEP	20	25	74.8	61.2	64.2	51.3	25	23	38.4	35.0	30.4	11.2
	" 8	CAT	30	39	68.7	49.0	60.4	52.8	34	37	30.4	22.7	19.9	6.9

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように、本発明の粒状水和性農薬組成物は、使用する希釈水の硬度に影響されることなく、良好な水中崩壊性、水中分散性および懸垂性等の粒状水和性農薬組成物に求められる諸物理性が得られ、かつ製品の長期保存の場合においても諸物理性の劣化は実用上問題とならない範囲であり、優れた品質の粒状水和性農薬組成物が得られる。

代理人 弁理士 柳 原 成